

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

TRANSPARENT CONDUCTIVE FILM AND ITS PRODUCTION

Patent Number: JP11170421
Publication date: 1999-06-29
Inventor(s): NAKABEPPU TETSUYA; KUBO YASUO; YOSHIKAWA TOSHIHARU
Applicant(s):: SUMITOMO OSAKA CEMENT CO LTD
Requested Patent: ☐ JP11170421
Application Number: JP19970348162 19971217
Priority Number(s):
IPC Classification: B32B7/02 ; B01J27/13 ; B01J31/22 ; B32B15/08 ; C08F2/46 ; H01B5/14 ; H05K9/00
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a transparent conductive film and a method for producing it in which the transparent conductive film having a metallic layer with a formed minute pattern and equipping both high transparency and electrical conductivity is easily produced at a low cost without necessitating a complex process.

SOLUTION: The transparent conductive film has both a film formed into a prescribed pattern by exposure through the photomask of photosensitive material containing an electroless plating catalyst and a patternlike metallic layer formed into a film by electroless plating on the above-mentioned film. The transparent conductive film is constituted so as to form the patternlike metallic layer formed into the film by applying photosensitive material containing the electroless plating catalyst on the surface of a transparent substrate and drying it and performing exposure through the photomask and performing development to form a patterned film and then performing electroless plating treatment.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-170421

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月29日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I
B 3 2 B 7/02	1 0 4	B 3 2 B 7/02 1 0 4
B 0 1 J 27/13		B 0 1 J 27/13 M
31/22		31/22 M
B 3 2 B 15/08		B 3 2 B 15/08 E
C 0 8 F 2/48		C 0 8 F 2/48

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-348162

(22) 出願日 平成9年(1997)12月17日

(71) 出願人 000183266

住友大阪セメント株式会社

東京都千代田区神田英土代町1番地

(72) 発明者 中別府 哲也

千葉県船橋市豊富町585番地 住友大阪セメント株式会社新規技術研究所内

(72) 発明者 久保 孝生

千葉県船橋市豊富町585番地 住友大阪セメント株式会社新規技術研究所内

(72) 発明者 吉川 逸治

千葉県船橋市豊富町585番地 住友大阪セメント株式会社新規技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 土橋 皓

(54) 【発明の名称】 透明導電膜およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 微細なパターンを形成した金属層を有して高い透明性と導電性とを兼ね備えた透明導電膜を複雑な工程を必要とせず容易で安価に製造ができるようにした透明導電膜およびその製造方法を提供することを課題とする。

【解決手段】 無電解メッキ触媒を含有する感光性材料のフォトリソマスクを介した露光により所定のパターンに形成された皮膜と、この皮膜上に無電解メッキにより成膜されたパターン状金属層とを有する透明導電膜を、透明基体の表面上に無電解メッキ触媒を含有する感光材料を塗布し、乾燥し、フォトリソマスクを介して露光を行い、現像してパターン化された皮膜を形成し、ついで、無電解メッキ処理を施すことによって成膜されたパターン状金属層を形成させるように構成する。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】無電解メッキ触媒を含有する感光性材料のフォトリソを介した露光により所定のパターンに形成された皮膜と、この皮膜上に無電解メッキにより成膜されたパターン状金属層とを有することを特徴とする透明導電膜。

【請求項2】前記所定のパターンが格子状あるいは網目状であることを特徴とする請求項1記載の透明導電膜。

【請求項3】前記パターン状金属層の開口率が50%以上であることを特徴とする請求項1記載の透明導電膜。

【請求項4】前記パターン状金属層が銅、ニッケル、銀、金、白金、パラジウムのいずれか、あるいはそれらの2種以上の組合せまたは合金であることを特徴とする請求項1記載の透明導電膜。

【請求項5】前記無電解メッキ触媒がコロイド状金属微粒子であることを特徴とする請求項1記載の透明導電膜。

【請求項6】前記無電解メッキ触媒が金属塩または金属錯体であることを特徴とする請求項1記載の透明導電膜。

【請求項7】前記無電解メッキ触媒を含有する感光材料が、黒色顔料を含むものであることを特徴とする請求項1記載の透明導電膜。

【請求項8】透明基体の表面上に無電解メッキ触媒を含有する感光材料を塗布し、乾燥し、フォトリソを介して露光を行い、現像して所定のパターンを有する皮膜を形成し、ついで、無電解メッキ処理を施すことによって成膜されたパターン状金属層を形成させることを特徴とする透明導電膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は各種表示装置の漏洩電磁波遮蔽膜、各種電子デバイスの透明電極、透明面状発熱体等として有用な高い透明性と導電性とを兼ね備えた透明導電膜およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、CRT、PDP、液晶ディスプレイ等の各種表示装置の漏洩電磁波遮蔽膜、各種電子デバイスの透明電極、または透明面状発熱体等として用いられる透明導電膜には、導電性メッシュを透明基体に貼り付けたもの、金属やITO等の導電性材料を蒸着やスパッタリングによって透明基体上に形成したもの、および特開平5-16281号公報、特開平5-28389号公報に開示されているような透明導電膜があった。

【0003】これらの公報に開示された透明導電膜の概要は、以下のようにして製造されたものである。

- ① 透明基体上に親水性透明樹脂層を形成し、メッキ触媒を吸着させる。
- ② 親水性透明樹脂層上に無電解メッキ層を形成する。
- ③ 親水性透明樹脂層を黒色にする。

④ 無電解メッキ層上にパターン状のレジスト部を形成する。

⑤ 非レジスト部をエッチングにより除去し、パターン化された透明導電膜を形成する。

【0004】〔問題点〕前記従来の透明導電膜では、次に示すような多様な問題点があった。導電性メッシュを透明基体に貼り付けた場合には、金属製メッシュや、繊維の表面を金属でメッキしたメッシュが用いられる。それぞれのメッシュは規格の定まったものが用いられるために、メッシュの線幅やピッチを自由に変更することが難しく、特に、線幅を小さくするには限界があり、視認性に劣るものであった。また、視認性を高めるためにメッシュ表面を黒色化し、メッシュ表面の反射を抑えようとする場合、工程が煩雑となり、コストが高くなる。

【0005】金属やITO等の導電性材料を蒸着やスパッタリングによって透明基体上に形成した場合には、金属光沢のため視認性が悪く、また、充分な導電性を得るために膜厚を厚くすると、光が吸収されるため、著しく透過性が悪くなる。また、ITO等の透明導電性材料の膜では、導電性が低く、用途が限定され、かつ高価である。

【0006】公報記載の透明導電膜の場合には、透明基体上に親水性透明樹脂層を形成して製造されたものであるため、製造工程が複雑となり、コスト的にも高価になる。また、黒色化された親水性樹脂層は、無電解メッキ時に析出した微細金属粒子により遮光されるものであるが、黒色度が充分でなく、金属微粒子による反射がある、また、透明導電膜を斜視した場合には金属光沢が目立つ。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の技術における前記問題点を解消するためのものであり、そのための課題は、微細なパターンを形成した金属層を有して高い透明性と導電性とを兼ね備えた透明導電膜を複雑な工程を必要とせず容易で安価に製造ができるようにした透明導電膜およびその製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明における請求項1に係る透明導電膜は、無電解メッキ触媒を含有する感光性材料のフォトリソを介した露光により所定のパターンに形成された皮膜と、この皮膜上に無電解メッキにより成膜されたパターン状金属層とを有することを特徴とするものである。

【0009】請求項2に係る透明導電膜は、前記所定のパターンが格子状あるいは網目状であることを特徴とする。

【0010】請求項3に係る透明導電膜は、前記パターン状金属層の開口率が50%以上であることを特徴とする。

(3)

【0011】請求項4に係る透明導電膜は、前記パターン状金属層が銅、ニッケル、銀、金、白金、パラジウムのいずれか、あるいはそれらの2種以上の組合せまたは合金であることを特徴とする。

【0012】請求項5に係る透明導電膜は、前記無電解メッキ触媒がコロイド状金属微粒子であることを特徴とする。

【0013】請求項6に係る透明導電膜は、前記無電解メッキ触媒が金属塩または金属錯体であることを特徴とする。

【0014】請求項7に係る透明導電膜は、前記無電解メッキ触媒を含有する感光材料が、黒色顔料を含むものであることを特徴とする。

【0015】また、請求項8に係る透明導電膜の製造方法は、透明基体の表面上に無電解メッキ触媒を含有する感光材料を塗布し、乾燥し、フォトマスクを介して露光を行い、現像して所定のパターンを有する皮膜を形成し、ついで、無電解メッキ処理を施すことによって成膜されたパターン状金属層を形成させることを特徴とするものである。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を具体的に説明する。ただし、この実施の形態は、発明の趣旨をより良く理解させるため具体的に説明するものであり、特に指定のない限り、発明内容を限定するものではない。

【0017】〔透明導電膜〕形成される透明導電膜は、無電解メッキ触媒を含有する感光性材料のフォトマスクを介した露光により微細な所定のパターンを形成した皮膜と、この皮膜上に無電解メッキにより成膜されたパターン状金属層とを有する。

【0018】この透明導電膜は、透明基体上に無電解メッキ触媒を含有する感光性材料を塗布し、乾燥させて、フォトマスクを介して感光性材料を紫外線等の波動エネルギーによって露光を行い、現像して、微細な模様の所定パターンを有する皮膜を形成し、その皮膜上に無電解メッキ処理を施すことによって成膜されたパターン状金属層を形成する。所定のパターンとしては、格子状、網目状、ストライプ状等に形成することができ、特に、格子状または網目状に形成することが好ましい。

【0019】特に、パターン状金属層は、銅、ニッケル、銀、金、白金、パラジウムのいずれか、あるいはそれらの2種以上の組合せまたは合金とする。そして、無電解メッキ触媒は、前記パターン状金属層を形成する金属または前記金属に対して無電解メッキ触媒作用を有する金属のコロイド状微粒子、または前記パターン状金属層を形成する金属または前記金属に対して無電解メッキ触媒作用を有する金属の金属塩または金属錯体とする。

【0020】〔コロイド状微粒子〕使用することができる金属のコロイド状微粒子は、無電解メッキ処理時に自

己触媒作用を示すもの、すなわち、前記パターン状金属層の金属または前記金属に対して無電解メッキ触媒作用を有する金属のコロイド状微粒子であれば特に限定されるものではない。

【0021】パラジウムを用いる場合には、塩化パラジウム等のパラジウム化合物を、ポリビニルピロリドンのような保護コロイドあるいはドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等の界面活性剤の存在下に、水系化硼素ナトリウム等の還元剤で還元することにより容易に得られるものである。

【0022】〔可溶性金属塩または金属錯体〕使用することができる可溶性金属塩または金属錯体は、無電解メッキ処理時に自己触媒作用を示すもの、すなわち、前記パターン状金属層の金属または前記金属に対して無電解メッキ触媒作用を有する金属の金属塩または金属錯体であれば特に限定されるものではない。

【0023】水溶性の感光性材料を用いる場合には、銅、ニッケル、銀、金、白金、パラジウムの硝酸塩、硫酸塩、塩化物等、一般に知られている水溶性の金属塩を使用することができる。溶剤に可溶な感光性材料を用いる場合には、銅、ニッケル、銀、金、白金、パラジウムの酢酸塩等の有機金属錯体を用いることができる。感光性材料の希釈溶剤に溶解しないものは、硬化後の皮膜パターン内で粗大粒子として存在し、無電解メッキ処理時に均一なメッキ膜が得られず、パターン形状および導電性不良の原因になるので使用しない。

【0024】〔感光性材料〕感光性材料としては、一般に市販されているポジ型あるいはネガ型のフォトレジストを用いることができる。また、有機および無機のフィラーやポリマーにフォトレジストを混合して感光性を付与したもの、あるいは有機金属化合物のような露光により現像液に対して溶解度が変化する材料を用いても差し支えない。

【0025】〔感光性材料への無電解メッキ触媒の添加〕感光性材料への無電解メッキ触媒の添加は、金属コロイド状粒子と、可溶性金属塩または金属錯体を含有させる場合とでは、それらの材料に適した配慮が必要である。

【0026】金属コロイド状粒子を感光性材料に含有させるには、金属微粒子の凝集を避けるため、ポリビニルピロリドンやビニルアルコールのような保護コロイドあるいはドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムのような界面活性剤を、金属に対して0.05 ~ 50 重量%程度予め混合しておくことが望ましい。

【0027】可溶性金属塩または金属錯体を感光性材料に含有させるには、該金属塩または金属錯体が一般的には溶解度がそれほど大きくないため、予め希釈溶剤に溶解してから混合することが望ましい。これにより粗大粒子によるメッキ膜の欠陥の発生を防止することができる。

(4)

【0028】〔露光処理〕このようにして得られた無電解メッキ触媒を含有する感光性材料をスピンコート、ロールコート、フローコート等の塗布法、またはスクリーン印刷、フレキソ印刷等の印刷法により、透明基板上に均一に塗布し、乾燥する。この触媒含有感光性材料を所定のパターンを有する皮膜に加工する方法としては、フォトマスクを介して露光を行う。用いる感光性材料がポジ型の場合は、所定のパターン皮膜と同じパターンのフォトマスクを使用し、ネガ型の場合は、ポジパターンに対して白黒部分を反転したフォトマスクを使用すれば良い。この時、露光によるパターン化の利点を活かすため、パターン皮膜の線幅を $40\ \mu\text{m}$ 以下とすることが望ましい。更には、線幅を $20\ \mu\text{m}$ 程度以下とすることにより、目視によるパターン部の認識が困難な視覚的に均一な導電膜を得ることも可能である。

【0029】照射する光の波長および照射エネルギーは用いる感光性材料の光分解または光硬化特性に応じて適宜決められるもので、現像によりパターン化可能であれば特に限定されるものではない。現像は、ポジ型感光性材料では露光部分の除去、ネガ型感光性材料の場合は未露光部分の除去を行える現像液を用いて行い、パターン皮膜を形成させる。その後、必要に応じて加熱あるいは露光を行い、パターン皮膜の硬化を促進して、所定のレジストパターンとする。

【0030】〔無電解メッキ処理〕所定のレジストパターンを施した基体を、得ようとする金属の無電解メッキ液に浸漬して、レジストパターン上に選択的に金属膜を形成する。無電解メッキ液は、銅、ニッケル、銀、金、白金、パラジウムの各被メッキ金属の硫酸塩、塩酸塩等の水溶性の金属塩と、次亜リン酸、水素化硼素ナトリウム、ヒドラジン、ホルマリン等の還元剤、無機酸、有機酸等の pH 調整剤、および錯化剤、安定剤、界面活性剤等の水溶液からなる市販のものが使用できる。

【0031】〔その他の添加剤〕レジストパターンと基体との界面で生じる反射光の反射率を抑えるために、必要に応じて感光性材料に黒色顔料を添加することができる。黒色顔料はカーボンブラック、グラファイト、低次酸化チタン、酸化銅-酸化クロム等の黒色無機顔料、または黒色を示す有機顔料の混合物を用いることができる。また、マット剤を添加することもできる。無機のマット剤としてはコロイダルシリカ、酸化亜鉛等の微粒子、有機のマット剤としてはポリステレン樹脂、アクリル樹脂等の微小なビーズを用いることができる。

【0032】〔その他のコーティング〕他に、透明基体に求められている機能に応じて、反射防止膜、防眩膜、帯電防止膜、汚染防止膜、紫外線遮蔽、熱線遮蔽等の選択透過膜、金属パターンの耐性付与のためのプライマー等のアンダーコート、あるいはハードコート等のコーティングを施すことができる。

【0033】こうして得られると透明導電膜は、50 %

以上の可視光透過率が容易に得られ、 $100\ \Omega/\square$ 以下の低い抵抗値を容易に得ることができる。また、導電パターン部を $20\ \mu\text{m}$ 程度以下の線幅とすることにより、目視によるパターン部の認識が難しい視覚的に均一な導電膜とすることができる。

【0034】

【実施例】〔第1実施例〕純水 2000 重量部に対して塩化パラジウム（関東化学社製）2 重量部と市販の塩酸 3 重量部を加え、 $60\ ^\circ\text{C}$ に加熱攪拌して溶解した。この塩化パラジウム水溶液に、ポリビニルアルコール #500

（関東化学社製）10 重量部を純水 2000 重量部に溶解した保護コロイド水溶液を加えた。次に、この溶液を $40\ ^\circ\text{C}$ に加熱攪拌しつつ水素化硼素ナトリウム（関東化学社製）1 重量部を純水 2000 重量部に溶解した還元剤溶液を添加し、30 分間攪拌して室温まで放冷した。

【0035】この溶液にさらに 10 % ポリビニルアルコール #500（関東化学社製）水溶液 200 重量部を添加した後、ロータリエバポレータを用いて純水を蒸発除去して、全液量を 50 重量部のパラジウムコロイド水分散液（パラジウム濃度約 2.4%）とした。

【0036】パラジウムコロイド水分散液 15 重量部と純水 40 重量部とを均一に混合した溶液に、水溶性ネガ型フォトレジストであるスチルバノール変成 PVA である SPP-L S-400（東洋合成工業社製；固形分 13.18%）30 重量部を混合し、攪拌下に 2- α -ブトキシエタノール 12 重量部、2-プロパノール 3 重量部を添加して可溶性金属塩を含有するレジスト塗布液を調整した。

【0037】この塗布液を厚さ 2mm、100mm 角のアクリル樹脂製基体上に膜厚 $0.08\ \mu\text{m}$ となるようスピンコーティングした。そして、 $70\ ^\circ\text{C}$ で 10 分間乾燥した後、ライン/スペース = $10\ \mu\text{m}/90\ \mu\text{m}$ のフォトマスクを介して $20\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ の照射条件で紫外線露光した。次に、 $40\ ^\circ\text{C}$ の純水に 2 分間浸漬して現像を行い、その後、純水によりシャワーリンスして完全に未露光部分のレジストを除去した。

【0038】この格子状のレジストパターンが形成されたアクリル樹脂板に、無電解銅メッキを行い、レジストパターン上に選択的に金属銅を析出させた。このようにして得られた透明導電膜の表面抵抗値は $0.5\ \Omega/\square$ 、可視光透過率は 72 % であり、また目視的に導電部の格子パターンを認識することが容易ではなく、実質的に均一な膜であった。

【0039】〔第2実施例〕ポジ型フォトレジストである OFPR-800（東京応化工業社製）20 重量部に、予め酢酸パラジウム 1 重量部を均一に溶解した酢酸エチルセロソルブ（和光純薬工業社製）200 重量部を混合して可溶性金属錯体を含有するレジスト塗布液を調整した。

【0040】この塗布液を厚さ 3mm、150 mm 角のソ

(5)

ーダライムガラス上に膜厚 1.00 μm となるようにスピンコーティングした。80 $^{\circ}\text{C}$ で 20 分間乾燥した後、ライン/スペース = 5 μm / 95 μm のフォトマスクを介して 15 mJ/cm^2 の照射条件で紫外線露光した。40 $^{\circ}\text{C}$ の NMD-3 現象液 (東京応化工業社製) に 90 分間浸漬して現像を行い、その後、純水によりシャワーリンスして完全に露光部分のレジストを除去した。

【0041】この格子状のレジストパターンが形成されたガラス板に、無電解ニッケルメッキを行い、レジストパターン上に選択的に金属ニッケルを析出させた。この

ようにして得られた透明導電膜の表面抵抗値は 3.0 Ω/\square 、可視光透過率は 80 % であり、また目視的に導電部の格子パターンを認識することが容易ではなく、実質的に均一な膜であった。

【0042】比較例として、ITO スパッタ膜および導電性メッシュの表面抵抗値、可視光透過率、ライン/スペースを以下に示す。

【0043】

【表1】

	実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
表面抵抗値 (Ω/\square)	0.5	3.0	100	0.1
可視光透過率 (%)	72	80	85	50
ライン/スペース (μm)	10 / 90	5 / 95	均一膜	50 / 450

【0044】

【発明の効果】以上のように本発明では、請求項 1 に係る透明導電膜では、無電解メッキ触媒を含有する感光性材料のフォトマスクを介した露光により所定のパターンに形成された皮膜と、この皮膜上に無電解メッキにより成膜されたパターン状金属層とを有するから、親水性透明樹脂層を下地として形成した従来の透明導電膜よりも、微細なパターンを有する無電解メッキ触媒上に、パターン状金属層が成膜でき、高い導電性と透明性とを兼ね備えた皮膜を安価に得ることができる。

【0045】請求項 2 に係る透明導電膜では、前記所定のパターンを格子状あるいは網目状としたことによって、最適な透明性と導電性とを容易に調整することができる。

【0046】請求項 3 に係る透明導電膜では、前記パターン状金属層の開口率が 50 % 以上であるから、必要にして充分な透明性を確保することができる。

【0047】請求項 4 に係る透明導電膜では、前記パターン状金属層が銅、ニッケル、銀、金、白金、パラジウムのいずれか、あるいはそれらの 2 種以上の組合せまたは合金であるから、無電解メッキができ、パターン化された無電解メッキ触媒上に容易に金属皮膜を形成させることができる。

【0048】請求項 5 に係る透明導電膜では、前記無電解メッキ触媒がコロイド状金属微粒子であるから、扱い

やすくかつ感光性材料に容易に分散させることができ、精細なパターンの無電解メッキ触媒層を形成させることができる。

【0049】請求項 6 に係る透明導電膜では、前記無電解メッキ触媒が金属塩または金属錯体であるから、保護コロイドや界面活性剤等を添加しなくとも感光性材料に対する良好な分散性が得られ、精細なパターンの無電解メッキ触媒層を形成させることができる。

【0050】請求項 7 に係る透明導電膜では、前記無電解メッキ触媒を含有する感光性材料が、黒色顔料を含むものであるから、メッキ皮膜の金属光沢を抑え、透明基体の裏面の反射を防止するとともに色ムラや金属色を抑制させることができる。

【0051】請求項 8 に係る透明導電膜の製造方法では、透明基体の表面上に無電解メッキ触媒を含有する感光材料を塗布し、乾燥し、フォトマスクを介して露光を行い、現像して所定のパターンを有する皮膜を形成し、ついで、無電解メッキ処理を施すことによって成膜されたパターン状金属層を形成させることにより、親水性透明樹脂層に無電解メッキ触媒を吸着担持させる工程や非レジスト部の無電解メッキ層および該メッキ層下の黒色パターン部をエッチング除去する工程が不要となり、従来の方法よりも工程数が少なくなって、製造工程が簡略化され、パターン状金属層が容易に成膜できて、コストを低減させることができる。

(6)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

H 0 1 B 5/14

H 0 5 K 9/00

識別記号

F I

H 0 1 B 5/14

H 0 5 K 9/00

A

V